

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-002152

(43)Date of publication of application : 08.01.1986

(51)Int.Cl.

G03C 11/00

(21)Application number : 59-123205

(71)Applicant : NAGASE SANGYO KK

(22)Date of filing : 14.06.1984

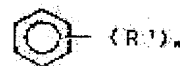
(72)Inventor : SUGITA MASARU

(54) STRIPPING AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a superior stripping agent for a photoresist film by mixing \geq one kind of specified arom. sulfonic acids with \geq one kind selected from alkyl benzenes, alkyl naphthalenes, and (partially) hydrogenated naphthalenes in a specific mixing ratio.

CONSTITUTION: A stripping agent consisting of 20W50wt% at least one among benzene sulfonic acids, monoalkyl benzene sulfonic acids, and dialkyl benzene sulfonic acids, and 50W80wt% at least one selected from three kinds of group consisting of alkyl benzene expressed by formula I (wherein R1 is each independent alkyl group; n is 1 or 2), alkyl naphthalene expressed by formula II (wherein R2 is each independent alkyl group; m is 1 or 2), and partially hydrogenated or hydrogenated alkyl naphthalenes. The compsn. has superior stripping effect for the part of photoresist film formed on an inorg. base material other than the part insolubilized by the irradiation with light, or for the part solubilized by the irradiation with light, without corrosive effect on the base material nor toxicity, and having low flashing point.



I.



II.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-2152

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月8日

G 03 C 11/00

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 剥離剤組成物

⑯ 特 願 昭59-123205

⑰ 出 願 昭59(1984)6月14日

⑱ 発 明 者 杉 田 勝 東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内

⑲ 出 願 人 長瀬産業株式会社 大阪市西区新町1丁目1番17号

⑳ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

(b)一般式

1. 発明の名称

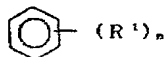
剥離剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 無機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を剥離するための剥離剤組成物において、

(A) ベンゼンスルホン酸、モノアルキルベンゼンスルホン酸及びジアルキルベンゼンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族スルホン酸20～50重量%、及び

(B) (a)一般式



(但し、R¹ はそれぞれ独立にアルキル基を示し、n は1又は2を示す。)

で表わされるアルキルベンゼン、



(但し、R² はそれぞれ独立にアルキル基を示し、m は1又は2を示す。)

で表わされるアルキルナフタレン、及び

(c) 少なくとも部分的に水素化されたかかるアルキルナフタレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶剤50～80重量%とからなることを特徴とする剥離剤組成物。

(2) 芳香族スルホン酸がドデシルベンゼンスルホン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組成物。

(3) 炭化水素溶剤がジイソプロピルナフタレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組成物。

(4) 炭化水素溶剤がテトラリンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組

成物。

(5) 炭化水素溶剤がデカリンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の剥離剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、無機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を剥離するための剥離剤組成物に関する。

半導体や集積回路は、無機性基体上にフォトレジストを塗布し、露光させ、現像してフォトレジスト膜を形成させ、次いで、エッチングや選択的拡散等の所要の微細加工を施した後、上記フォトレジスト膜を基体から剥離除去することによつて製造される。

一般に、上記フォトレジストには、露光によつて可溶化するポジ型と、露光によつて不溶化するネガ型とがあり、ポジ型としては、例えば、代表的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂と光増感剤とからなるフォトレジストが知られており、ネガ型としては、樹脂成分としてポリケイ皮酸ビニルや環化ゴムを含有するフォトレジストが知ら

れている。

このようにポジ型及びネガ型に応じて、無機性基体上にフォトレジスト膜を形成し、微細加工を施した後このフォトレジスト膜を剥離除去するための剥離剤組成物は、従来、一般にフェノール又はその誘導体と、塩素系有機溶剤を含有しており、この剥離剤組成物は、フォトレジスト膜の剥離性にすぐれるのみならず、金属からなる基体に対して実質的に腐食性がないために、現在においても広く使用されている。しかし、かかる剥離剤組成物は、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有するために毒性が指摘されており、また、その廃水処理にも問題を有する。

このような問題を解決するために、既に特開昭52-20101号公報及び特開昭53-61402号公報には、芳香族スルホン酸とイソパラフィン系炭化水素とからなる剥離剤組成物が提案されているが、しかし、この剥離剤組成物は引火性が高く、作業上種々の制約を余儀なくされていると共に、剥離力が短期間の使用によつて著しく低

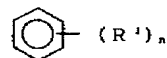
下する問題がある。

特に、近年においては、フォトレジスト膜形成後の基体の加工精度を高めるために、現像後のフォトレジスト膜のポストバーク温度が高められ、或いはプレバーク又はポストバーク後に遠紫外線を照射して、フォトレジスト膜がより高度に硬化される傾向にある。更に、LSI、VLSI等のように素子の集積度が高まるにつれて、フォトレジスト膜形成後の基体をプラズマエッチング、リアクティブ・イオン・エッチング(RIE処理)、イオン注入等の加工技術によつて、一層微細且つ高度に加工することが一般化しつつあるが、このような加工の場合、処理される基体の近傍のフォトレジスト膜は高温の熱履歴を受けて変質し、上記の剥離剤組成物を含め、従来の剥離剤組成物によれば、このように熱履歴を受けたフォトレジスト膜は容易に且つ短時間に剥離されない。

本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであつて、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有せず、しかも、引火点が高く、作業

性及び安全性にすぐれ、また、基体に対しても実質的に腐食性をもたないと共に、上記のようにより高度に硬化されたフォトレジスト膜や、基体の微細加工によつて熱履歴を受けたフォトレジスト膜をも容易に且つ速やかに剥離し得、更に、剥離力が長期間にわたる使用によつても保持される剥離剤組成物を提供することを目的とする。

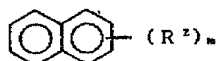
本発明は、無機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を剥離するための剥離剤組成物において、
(A) ベンゼンスルホン酸、モノアルキルベンゼンスルホン酸及びジアルキルベンゼンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族スルホン酸20～50重量%、及び
(B) (a)一般式



(但し、R'はそれぞれ独立にアルキル基を示し、nは1又は2を示す。)

で表わされるアルキルベンゼン、

(b)一般式



(但し、 R^2 はそれぞれ独立にアルキル基を示し、 m は1又は2を示す。)

で表わされるアルキルナフタレン、及び

(c)少なくとも部分的に水素化されたかかるアルキルナフタレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶剤50～80重量%とからなることを特徴とする。

本発明において、無機性基体とは、二酸化ケイ素、ケイ素、サファイア、ケイ素被膜を有するケイ素、窒化ケイ素、ガリウムヒ素(ヒ化ガリウム)、ガリウム-ガドリウム-ガーネット(GGG)、酸化クロム被膜を有する二酸化ケイ素、ニッケル、クロム及びアルミニウムのような導電性金属被膜を有するこれら無機性基体を含む。

また、本発明において、フォトレジストは特に制限されないが、前記したように、ポジ型フォ

トリネグ型フォトレジストとしては、例えば、重合体成分としてフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を含有するフォトレジスト、ネガ型フォトレジストとしては、ポリケイ皮酸ビニルや環化ゴムを含有するフォトレジストを挙げることができる。

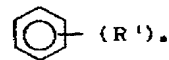
本発明による剥離剤組成物は、組成物に基づいて、芳香族スルホン酸20～50重量%を含有する。芳香族スルホン酸の含有量が上記範囲をはずれるときは、組成物がフォトレジスト膜に対して有効な剥離力を有しない。

この芳香族スルホン酸は、ベンゼンスルホン酸、モノアルキルベンゼンスルホン酸及びジアルキルベンゼンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種であつて、モノアルキルベンゼンスルホン酸として、炭素数1～14の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸が好ましく、例えば、トルエンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が好ましく用いられる。また、ジアルキルベンゼンスルホン酸としては、炭素数1～

14の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基と共に、炭素数1～4の低級アルキル基を有するジアルキルベンゼンスルホン酸が好ましく、例えば、キシレンスルホン酸が好ましく用いられる。かかる芳香族スルホン酸は、フォトレジスト膜に対して、効果的な剥離力を有する一方、金属に対する腐食性を実質的に有しないので、かくして、実用的な価値の高い剥離剤組成物を与える。

次に、本発明による剥離剤組成物は、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン及び少なくとも部分的に水素化されたかかるアルキルナフタレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶剤50～80重量%を含有する。これら炭化水素溶剤は、本発明による剥離剤組成物を低粘度化し、作業性を高めるために含有されるが、特に、これら炭化水素溶剤は、いずれも引火点が高く、本発明による剥離剤組成物をその作業性及び安全性において改善するのみならず、芳香族スルホン酸に基づくフォトレジスト膜の剥離力を長期間にわたって保持する。

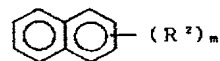
本発明において用いる上記アルキルベンゼンは、一般式



(但し、 R^1 はアルキル基を示し、 n は1又は2を示す。)

で表わされ、従つて、その具体例として、クメン、オクチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、トリデシルベンゼン、トリデシルトルエン等を挙げることができる。

また、本発明において用いるアルキルナフタレンは、一般式



(但し、 R^2 はアルキル基を示し、 m は1又は2を示す。)

で表わされる。ここに、アルキルナフタレンがジ

アルキルナフタレンであるときは、上記一般式は、二つのアルキル基が一方の芳香核にのみ結合されている場合及び各芳香核にそれぞれ結合されている場合の両方を含むものとする。従つて、かかるアルキルナフタレンの具体例として、例えば、メチルナフタレン、エチルナフタレン、*n*-プロピルナフタレン、イソプロピルナフタレン、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジ-*n*-プロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等を挙げることができる。

更に、かかるアルキルナフタレンの少なくとも部分的に水素化された化合物として、例えば、テトラリンやデカリンを挙げることができる。

また、必要に応じて、本発明による剥離剤組成物は、その粘度を低下させて剥離剤を剥離槽に容易に充填し、或いは剥離槽から容易に排出することができるようにし、フォトレジスト膜の剥離処理後にウエハーに付着した剥離剤を溶剤による濯ぎによつて容易に除去することができるように、イソパラフィン系炭化水素溶剤を組成物100重

量部に対して50～80重量部の範囲で含有させることができる。このようなイソパラフィン系炭化水素溶剤は引火点が90℃以上であることが作業上の安全性から好ましく、例えばIPソルベント（出光石油化学社製）を好適に使用することができる。

本発明による剥離剤組成物は、通常、90～110℃の温度にて、無機性基体上のフォトレジスト膜に接触させた後、例えば、炭化水素溶剤で洗浄し、次いで、メタノール、イソプロパノール等の低級アルコールで洗浄し、水濯ぎした後、乾燥させれば、フォトレジスト膜が完全に剥離された基体を得ることができる。

以上のように、本発明による剥離剤組成物は、芳香族スルホン酸と共に、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン及び少なくとも部分的に水素化されたかかるアルキルナフタレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶剤とを含有してなり、ここに、芳香族スルホン酸はかかる炭化水素溶剤の存在下に強力な剥離力を発現し、無

機性基体上に形成されたフォトレジスト膜を速やかに且つ容易に剥離することができると共に、基体及び金属のいずれに対しても実質的に腐食性を有しない。しかも、用いる炭化水素溶剤がいずれも高い引火点を有すると共に、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有しないため、本発明による剥離剤組成物は作業性及び安全性にすぐれる。

以下に実施例を挙げて本発明による剥離剤組成物を説明する。

実施例1

水蒸気酸化により表面に二酸化ケイ素膜を形成したシリコンウエハー上に、環化イソブレンを重合体成分として含有するネガ型フォトレジストKMR747（イーストマン・コダック社製）、KMR752（同社製）及びOMR83（東京応化工業製）をそれぞれスピンナーにて厚み1.5μmに塗布し、85℃の温度で15分間アブリベークした後、紫外線照射し、次いで、150℃の温度で30分間ポストベークし、それぞれフォトレジスト膜を形成した。

別に、以下に示す組成の剥離剤組成物を調製した。各剥離剤組成物のオープン・カップ式にて測定した引火点を示す。

剥離剤組成物A（引火点130℃以上）

ドデシルベンゼンスルホン酸	50重量%
ジイソプロピルナフタレン	50重量%

剥離剤組成物B（引火点80℃以上）

ドデシルベンゼンスルホン酸	40重量%
テトラリン	60重量%

剥離剤組成物C（引火点60℃以上）

ドデシルベンゼンスルホン酸	35重量%
デカリン	65重量%

剥離剤組成物D（引火点85℃以上）

ドデシルベンゼンスルホン酸	30重量%
ジイソプロピルナフタレン	10重量%
沸点220～260℃、引火点90℃以上のイソパラフィン系炭化水素	60重量%

次いで、上記したそれぞれのフォトレジスト膜を100℃の温度にて第1表の各剥離剤組成物中

表
1

剥離剤組成物	フォトレジスト			
	KMR 747	KMR 752	OMR 83	
A	< 3分	< 3分	< 3分	< 3分
B	< 3分	< 3分	< 3分	< 3分
C	< 3分	< 3分	< 3分	< 3分
D	< 3分	< 3分	< 3分	< 3分

に浸漬した後、約70℃のイソパラフィン系炭化水素で、次いで、40～50℃の温度のメタノールにて濯ぎ、この後、水洗し、赤外線照射して乾燥させた後、基体上の残存フォトレジストの有無を基体に単色光を照射し、又は400～800倍の光学顕微鏡にて観察することにより、フォトレジスト膜の剥離時間を求めた。結果を第1表に示す。本発明の剥離剤組成物によれば、いずれのフォトレジスト膜も3分以下の短時間内に基体から完全に剥離された。

実施例2

皿の上にネガ型フォトレジストKMR747を塗布し、85℃の温度で15分間プリベークした後、紫外線照射し、次いで、140℃の温度で30分間ポストベークし、それぞれフォトレジスト膜を形成した。実施例1で調製した剥離剤組成物Aを加熱して、これらフォトレジスト膜を組成物の各1ℓ中にそれぞれ第2表に示すように所定量を溶解させた。

実施例1と同様にしてフォトレジストKMR7

47を用いて、シリコンウエハー上にフォトレジスト膜を形成し、これを上記したそれぞれの剥離剤組成物中に100℃の温度にて浸漬し、実施例1と同様にしてフォトレジスト膜の剥離時間及び速度を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

剥離剤組成物A 中の膜溶解量 (g)	剥離時間 (分)	剥離剤速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)
1	3	0.5
2.2	3	0.5
5	3	0.5
10	3	0.5
15	3	0.5
18	3	0.5

本発明の剥離剤組成物は、大量のフォトレジスト膜を溶解含有しても、尚、当初とほぼ同じ剥離力を有し、長期間にわたる使用によつても、有効な剥離力を保持していることが理解される。